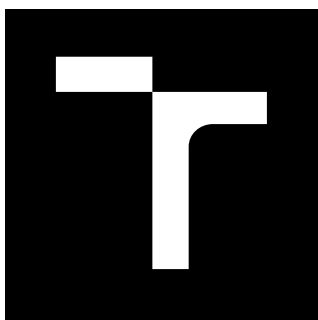


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM VLIVU ZAVÁDĚNÉHO PLYNU NA CHEMICKÉ
PROCESY INICIOVANÉ ELEKTRICKÝM VÝBOJEM V
KAPALINÁCH**

STUDY OF GAS INFLUENCE ON CHEMICAL PROCESSES INITIATED BY ELECTRICAL DISCHARGE IN
LIQUIDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Anastasia Dürrová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1195/2017
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Anastasia Dürrová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název bakalářské práce:

Studium vlivu zaváděného plynu na chemické procesy iniciované elektrickým výbojem v kapalinách

Zadání bakalářské práce:

- Seznamte se s principem generace elektrického výboje v různých kapalinách a metodami diagnostiky nízkoteplotního plazmatu.
- Provedte odbornou rešerši s ohledem na výsledné produkty vznikající v kapalně fázi při přítomnosti zaváděného plynu a na jejich analytické stanovení.
- Provedte analýzu vybraných produktů a stanovte vliv experimentálních podmínek na jejich produkci.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Anastasia Dürrová
student(ka)

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se v teoretické části zabývá vlivem zaváděného plynu na chemické procesy iniciované elektrickým výbojem v kapalinách. Jsou zde popsány možné metody diagnostiky reaktivních částic, které vznikají v systému po plazmatickém ošetření. V praktické části je pozorován vliv různých parametrů na produkci peroxidu vodíku, kterými mohou být polarita napětí, příměs plynu, elektrolyt. Pro srovnání byly vybrány dva plyny o rozdílných vlastnostech, argon a kyslík. Vliv pH byl sledován v roztoku fosforečnanu. Tyto roztoky jsou schopny udržovat stabilní pH v průběhu experimentu a díky této vlastnosti jsou fosforečnany velmi perspektivní v oblasti medicíny.

KLÍČOVÁ SLOVA

elektrický výboj v kapalině, peroxid vodíku, bubliny, plyn, fosforečnan, medicína

ABSTRACT

This thesis in the theoretical part focuses on the gas influence on chemical processes initiated by electrical discharge in liquids. This part described the possible diagnostic methods of reactive particles which are produced in water solutions after plasma treatment. The influence of different experimental conditions, such as the influence of gas, effect of voltage polarity, effect of electrolyte of hydrogen peroxide formation were studied. The comparison of selected two gases with different property, argon and oxygen, were realized. The effect of pH in phosphate solution was studied. This solutions are able to maintain relatively stable pH during the experiment and due to this property phosphates are very perspektive for medical applications.

KEYWORDS

electric discharge in liquids, hydrogen peroxide, bubbles, gas, phosphate, medicine

DÜRROVÁ, A. *Studium vlivu zaváděného plynu na chemické procesy iniciované elektrickým výbojem v kapalinách*. Brno, 2019, 32 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce: doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Studium vlivu zaváděného plynu na chemické procesy iniciované elektrickým výbojem v kapalinách“ jsem vypracoval(a) samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor(ka) uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil(a) autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl(a) nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom(a) následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno

.....

podpis autora(-ky)

PODĚKOVÁNÍ

Především bych chtěla velmi poděkovat své vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Zdence Kozákové Ph.D. za pomoc při provedení experimentální části práce, konzultace a cenné rady při sepsání této práce. Dále bych chtěla poděkovat doc. RNDr. Františku Krčmovi Ph.D. za pomoc při měření na spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550.

Brno

.....

podpis autora(-ky)

OBSAH

Úvod	7
1 Teoretická část	8
1.1 Plazma	8
1.1.1 Vlastnosti plazmatu	8
1.2 Elektrické výboje v kapalinách za atmosférického tlaku	9
1.2.1 Elektrický výboj nad kapalinou	9
1.2.2 Elektrický výboj v kapalinách	9
1.2.3 Elektrický výboj v bublinách plynu zaváděného do kapaliny .	10
1.3 Generace reaktivních částic v plazmatu	10
1.3.1 Fyzikální procesy	11
1.3.2 Chemické procesy	11
1.4 Použití plazmatu v medicíně	12
1.5 Analytické metody pro stanovení produktů výboje v kapalně fázi . . .	13
1.5.1 Optická emisní spektrometrie (OES)	13
1.5.2 UV-VIS spektrometrie	14
1.5.3 Kapalinová chromatografie	15
2 Experimentální část	17
2.1 Elektrolyty a plyny	17
2.2 Aparatura	18
2.3 Průběh experimentu	19
2.4 Peroxid vodíku	19
2.4.1 Stanovení pomocí UV-VIS spektrometrie	19
2.4.2 Stanovení pomocí optické emisní spektrometrie	20
2.5 Diagnostika plazmatu pomocí OES	20
3 Výsledky a diskuze	22
3.1 Časová závislost	22
3.2 Vliv polarity a dodaného výkonu	23
3.3 Vliv plynu	25
3.4 Vliv vybraného elektrolytu (pH)	27
3.5 Optická emisní spektrometrie	28
4 Závěr	30
Literatura	31

ÚVOD

S plazmatem se člověk na Zemi může setkat v podobě atmosférických výbojů jako jsou blesky nebo Eliášův oheň. Daný jev je zařazován do elektrických výbojů v plynech a tento typ výboje je již řadu let důsledně prostudován. Posledních dvacet let je pozornost vědců obrácena na elektrické výboje v kapalinách. Voda spolu s elektrickým proudem je v mnohých případech života nebezpečná kombinace. Avšak jsou oblasti, ve kterých plazma může projevit svou užitečnost. [1]

V lékařství plazmatický výboj našel uplatnění v tzv. litotrypsii, kdy pomocí fokusovaných rázových vln dochází k odstranění ledvinových kamenů. Pomocí elektrického výboje je možná léčba kožních onemocnění a lokální hojení ran. V neposlední řadě jsou využívány sterilizační a dezinfekční účinky plazmatu při úpravě povrchů nejen v medicíně, ale i v potravinářství a průmyslu. [1]

V bakalářské práci jsou zkoumány podmínky, za kterých dochází k zapálení nízkoteplotního plazmatu ve vodném prostředí v konfiguraci „pinhole“. Jako elektrolyty jsou použity tři různé fosforečnany, které se liší počtem vodíků, díky čemuž je možné provedení experimentu při různých hodnotách pH. Fosforečnany se řadí k látkám nazývaným pufrý, které jsou schopny udržovat stálé pH, kdežto u chloridu sodného je pH roztoku značně ovlivněno jeho iontovou silou. Na chemické složení roztoku po jeho plazmatickém ošetření má také vliv přívod dvou různých plynů pomocí keramické trysky, konkrétně argonu a kyslíku. Generaci velkého množství reaktivních částic v systému způsobuje elektrický výboj, který vnáší do vodného roztoku vysokou energii. Nejaktivnějšími, tedy s nejvyšším oxidačním potenciálem, ze vznikajících částic jsou hydroxylové radikály, které lze stanovit optickou emisní spektrometrií. Radikály také můžeme určit nepřímou metodou stanovení peroxidu vodíku, který vzniká v důsledku slučování OH radikálů.

Bakalářská práce se tedy zabývá vlivem výše uvedených experimentálních parametrů, konkrétně pH a vodivosti roztoku, příměs plynu apod., na tvorbu peroxidu vodíku v daném typu elektrického výboje.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Plazma

Je všeobecně známo, že existují látky pevné, kapalné a plynné, tzv. klasická skupenství. Avšak při ohřevu plynné látky dojde k její ionizaci, jedná se o uvolnění některých elektronů z atomárního obalu. K tomu, aby došlo k ionizaci, je nezbytné dodat energii, a tím narušit vazbu mezi atomovým jádrem a elektronem. Vzniklé skupenství nazýváme plazma, čtvrtý stav hmoty. [2]

Ve vesmíru je až 99% atomární látky v plazmatickém stavu, tedy jako elektricky vodivý plyn s disociovanými ionty a elektrony. Z plazmatu jsou složena nitra a atmosféry hvězd, většina mezihvězdného vodíku a plynné mlhoviny jsou plazma. Sluneční soustava je vyplněna plazmatem slunečního větru, také se nachází v magnetosférách planet. Planeta Země je jedním z mála objektů ve vesmíru, na němž je plazma vzácností. V našem každodenním životě se s plazmatem můžeme setkat málo kdy, ale je to například jemný svit polární záře, v kanálech blesků, vodivý plyn v zářivkách nebo nepatrné množství ionizovaného plynu proudícího z trysek raket a v laboratořích plazmových fyziků. [2, 3]

1.1.1 Vlastnosti plazmatu

Plazma má velmi odlišné vlastnosti od ostatních skupenství a změna chování při přechodu od plynu je největší ze všech známých běžných fázových přechodů klasických skupenství. Ale nazývat plazmatem jakýkoliv ionizovaný plyn nelze. V plazmatu se nacházejí volné nosiče nábojů, kladné ionty a záporné elektrony, proto plazma jako jediné reaguje na elektrická a magnetická pole. Tato reakce je kolektivní, kdy nabitě částice reagují společně, tedy jako jediný celek. Pod vlivem polí se mohou rozvlíknout, vytvořit struktury složené ze stěn a vláken nebo mohou vznikat makroskopická elektrická a magnetická pole. Definice plazmatu zahrnuje tři podmínky, které musí plazmatické skupenství splňovat. [2, 3]

Plazmatem lze nazvat kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic (nositel volných nábojů), který vykazuje kolektivní chování. Pojem kvazineutrální označuje, že obsahuje v každém makroskopickém objemu stejný počet kladných a záporných částic. [2, 3]

1.2 Elektrické výboje v kapalinách za atmosférického tlaku

V průběhu posledních dvaceti let je středem zájmu interakce elektrických výbojů s vodou a vodnými roztoky, kde je plazma v přímém kontaktu s kapalinou, což je možné realizovat různými konfiguracemi elektrod a rozdílným vstupním napětím. Klíčovou vlastností plazmatu je, že produkuje velké množství reaktivních částic, jako jsou elektrony, ionty, radikály a fotony. Díky tomu je plazma vynikajícím přenašečem těchto částic ve vodě, což má za následek velkou rozmanitost typu reakcí.

Na základě místa styku výboje s kapalinou dělíme systémy do tří kategorií:

1.2.1 Elektrický výboj nad kapalinou

Impulsní výbojový reaktor generuje elektrický výboj v plynné fázi nad vodní hladinou a současně přímo v kapalné fázi. Tyto výboje mají různé vlastnosti. Daný výboj může být transportován ionty vodní elektrodou, jejíž elektrony mají mnohem menší pohyblivost. Výboj v plynné fázi produkuje ozon, který je ve vodě rozpustný, díky tomu tak zvyšuje oxidační účinky vodního výboje. Voda má mnohem menší emisní koeficient na rozdíl od kovů, což způsobuje rozdílné vlastnosti elektrod. Jak je dobře známo, při iniciaci výboje za atmosférického tlaku, mezi kovovými elektrodami dochází k úplnému propojení a následnému vzniku oblouku nebo jiskry. Díky vodní elektrodě lze získat rozptýlené světlo výboje ve vzduchu za atmosférického tlaku. Elektrický výboj kromě toho doprovázejí také další fyzikální jevy, jako jsou rázové vlny, silná elektrická pole a ultrafialové záření. Výsledky významně přispívají k porozumění procesům vyvolaným elektrickým výbojem ve vodě a dalšímu vývoji této technologie, perspektivně využitelné jako alternativní způsob likvidace chemického a biologického znečištění ve vodě. [1]

1.2.2 Elektrický výboj v kapalinách

Jednou z možností přímého zavádění elektrického výboje do kapaliny je tzv. koronování, nebo také „korónový“ výboj (vzdušné plazma). Výboj je generován přímo v kapalině, kdy obě elektrody jsou umístěny pod vodní hladinou. Děj probíhá v heterogenním elektrickém poli, kdy jedna z elektrod má malý poloměr křivosti. Podvodní obloukový výboj, samostatný výboj mezi elektrodami, je doprovázen vysokým proudem a teplotou (až tisíce stupňů). Nízkoteplotní elektrický výboj je téměř vždy generován pulsním napětím v rozdílných možných konfiguracích: hrot-plocha nebo plocha-plocha. Na špičce hrotu se tvoří malé skvrny, které jsou obklopeny tenkou vrstvou, jež se skládá z krátkých kanálků, které se při zvyšování napětí zvětšují a

protahují, dokud nevznikne „korónový“ výboj. Jedná se o jeden ze způsobů, jak lze tímto nízkoteplotním výbojem měnit vlastnosti povrchu materiálu. Tento jev má využití při obloukovém sváření kovů. [1]

Další možná konfigurace pro přímé zavádění elektrického výboje do kapaliny je geometrie „pinhole“, nebo-li špendlíkové dírky. Jedná se o jednu z elektrodových konfigurací užívaných pro korónový výboj v kapalně fázi, tzv. diafragmový výboj. Principem tohoto výboje je generace plazmatu v malých dírkách, které jsou součástí izolační dielektrické desky oddělující dvě elektrody, kdy k jedné je přiváděno vysoké napětí a druhá je uzemněna. Při zapálení tohoto výboje dochází k mnohem většímu časovému opoždění v kapalně fázi než v plynné. Je to z toho důvodu, že nejdříve dochází ke zvyšování proudové hustoty v otvoru a současnému lokálnímu ohřevu vody a následnému varu. Vznik bublin plynu způsobují silné tepelné účinky v systému. V těchto bublinách dochází k průrazu, tedy k elektrickému výboji, v to případě, kdy se generované plazma probíjí skrze všechny dírky pravidelně. Jednou z možných výhod tohoto výboje je pumpování upravované vody skrz aktivní objem výboje, schopnost ničení mikroorganismů a odbourávání organických sloučeniny také díky tomu, že ve vodě dochází ke strmému nárůstu vodních oxidačních vlastností. [4]

1.2.3 Elektrický výboj v bublinách plynu zaváděného do kapaliny

Jedná se o elektrický výboj zapálený v bublině plynu a řadí se do samostatných skupiny výbojů, protože jsou zcela obklopeny kapalinou, která plní funkci elektrody. Toto plazma je tzv. povrchovým výbojem. Byla použita řada různých konfigurací pro generaci tohoto výboje: bublající systémy, kapilární nebo membránové systémy, atd. Při volném pohybu bublin v kapalině, se jako první impuls využívá posuvný proud, který by měl být větší než běžný elektrický proud. Pokud kapalina v systému není, rezistor má nulový odpor. Vzhledem k tomu, že relaxační elektrická doba kapaliny je vyjádřena vzorcem ϵ/σ , tj. podíl dielektrické konstanty (permittivity) a konduktivity kapaliny, způsobuje to kapalinám s vysokou vodivostí značné potíže. Pokud jsou bubliny v kapilárách nebo v tryskové elektrodě, je možné v experimentech použít stejnosměrné napětí. [4, 5, 6]

1.3 Generace reaktivních částic v plazmatu

S pojmem plazma se pojí proces ionizace, protože plazma je samo o sobě ionizovaný plyn. Tedy z neutrálních molekul vznikají kladně a záporně nabití ionty, a také volné elektrony. Plazma se skládá hlavně z kladně nabitých částic a elektronů. Právě při ionizaci vznikají tyto částice. V závislosti na atmosféře, resp. molekulách přítomných

v kapalině, jsou v systému produkovány například hydroxylové, vodíkové a kyslíkové radikály a také neutrální molekuly peroxidu vodíku, vodíku, kyslíku, ozónu a různé oxidy dusíku. Vznik reaktivních částic patří do procesů chemických, které vznikají při generaci plazmatu, ale nelze opomenout ani procesy fyzikální. [7]

1.3.1 Fyzikální procesy

Při generaci plazmatu vznikají plazmové kanálky za spotřeby velkého množství energie. Z toho důvodu dochází k emisi světelného záření z daných kanálků, jehož spektrum pokrývá širokou oblast vlnových délek, včetně silného UV záření. Ultrafialové záření také způsobuje disociaci molekul vody, která je zapříčiněna fotolýzou a také podporuje vznik hydroxylových radikálů. Díky šíření „streamerů“, tedy rozpínáním těchto kanálků do celého objemu kapaliny, dochází ke vzniku silných rázových vln, které nabývají až stovek MPa. Bublinky páry se tvoří díky tomu, že plazmové kanálky se ochlazují a na vodní prostředí je přenášena tepelná energie. [8, 9]

1.3.2 Chemické procesy

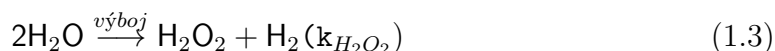
Vzniklé plazma reaguje se svým vodním okolím za vzniku četných reaktivních částí, jako jsou ionty, radikály a neutrální částice. Vznikající aktivní částice při elektrickém výboji reagují na různé komponenty v kapalině, díky čemuž dochází k chemickým reakcím a také k rozkladu látek. K nejdůležitějším vznikajícím částicím patří ozón, oxidy dusíku, peroxid vodíku a hydroxylové, vodíkové a kyslíkové radikály. Pokud systémem bude protékat stejnosměrný proud, pak veliký vliv na rozklad látek bude mít elektrolýza. [10]

Hydroxylové radikály jsou velmi reaktivními částicemi, a také významnými oxidačními činidly s krátkou dobou životnosti. Tyto částice velice dobře reagují s anorganickými a organickými sloučeninami, pokud jsou přítomny v kapalině, za jejich oxidace. Při dostatečné koncentraci hydroxylových radikálů dochází ke tvorbě peroxidu vodíku. [10]

Peroxid vodíku je významným oxidačním činidlem při rozličných reakcích v kapalině při generaci plazmatu. Jeho vznik probíhá díky reakcím OH radikálů, které generuje výboj podle reakce:



Hlavní rovnice tvorby hydroxylových radikálů během výboje ve vodném roztoku lze zapsat:



Kde k_{OH} a $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ jsou jejich rychlostní konstanty. [8]

Ozón, generovaný elektrickým výbojem v kapalině, je významným oxidačním činidlem, které se nejčastěji využívá jako dezinfekční prostředek. Je to jediná aktivní částice, které může difundovat do kapaliny a reagovat s látkami obsažených v ní a které jsou náchylné na jeho přítomnost. [11]

1.4 Použití plazmatu v medicíně

Pitná voda je jedním z hlavních kritérií života na Zemi. V dnešní době dochází k velkému znečištění vody mikroorganismy. S tímto problémem se potýkají nejen čističky odpadních vod, ale i v přírodě dochází k zanesení vodních ploch řasami a sinicemi. Pro odstraňování mikroorganismů a sinic byl úspěšně využit např. modifikovaný diaphragmový výboj. Při jeho dvacetiminutovém působení klesl počet bakterií o čtyři řády, po desetiminutovém působení na šedesát tisíc bakterií nepřezila žádná. [1]

Výrazný vliv na živé organismy nejspíš způsobují silná elektrická pole výboje. Vycházejí z toho, že buněčné membrány mají vysokou permitivitu ϵ , se díky tomu mohou polarizovat v elektrických polích a tak na ně působí elektrická síla. Ukázalo se, že za působení určité intenzity pole (řádu desítek kV/cm) v membránách vznikají póry, které se mohou po čase zacelit, ale při působení vyšších polích dochází k nevratnému roztržení membrán. Tento efekt nachází uplatnění v potravinářství jako sterilizace produktů. V medicíně jsou vzniklé póry využívány ke zvýšení propustnosti membrán nádorových buněk pro cytostatika. [1]

Vodu mohou kontaminovat nejen mikroorganismy, ale i některé organické aromatické látky (např. fenol), jejichž přítomnost i ve velmi malých koncentracích znehodnocuje pitnou vodu. Tyto látky jsou velmi stabilní a odolávají biologickým metodám čištění vody. Bylo zjištěno, že působením korónového výboje lze dosáhnout jejich úplné oxidaci, tedy až na oxid uhličitý a vodu. Realizace této reakce je velice nákladná. V průběhu experimentu se prokázalo, že vznikající radikály OH vystupují jako hlavní oxidanty, ale ihned se slučují na peroxid vodíku jehož oxidační potenciál je mnohem nižší než potenciál OH radikálů. Až stonásobného urychlení procesu lze dosáhnout pomocí Fentonovy rovnice, viz. 1.4. V praktickém využití je nutno dosáhnout toho, aby příměsi byly oxidovány výbojem do takového stupně, kdy lze použít biologické metody čištění. K odbourávání odpadních vod z textilního průmyslu lze

využít OH radikály vznikající pomocí Fentonovy reakce a působením výboje, kdy dochází k podstatně rychlejšímu odbarvování vody. [1]

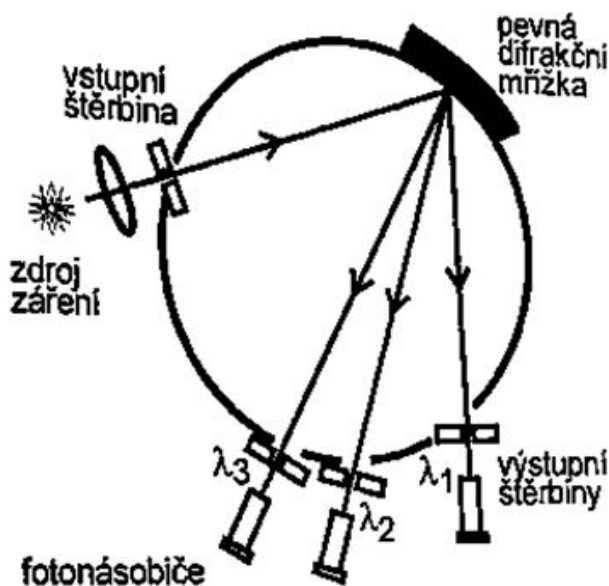


Silnoprůdný jiskrový výboj ve vodě je možné zrealizovat generátorem fokusovaných rázových vln, který sestavili čeští vědci. Při tomto výboji se ve výbojovém kanálu generují extrémně vysoké tlaky řádu GPa. Díky tomu, že průměr kanálu nepřesahuje 1 mm, lze jej pokládat za „bodový“ zdroj, ze kterého se šíří silná rázová vlna. Velice častou aplikací plazmatu přiváděného do kapaliny při produkci fokusovaných rázových vln je tzv. litotripsie, jedná se o bezoperační odstraňování ledvinových kamenů. Díky tomu, že lidské tkáně z 80 % tvoří voda, vlna do organismu může proniknout s minimálním útlumem. Mechanické namáhání ledvinového kamene způsobuje jak částečný odraz rázové vlny od kamene, tak i částečný její průchod. K rozlomení kamene dojde při překročení meze pevnosti kamene. Pro úplné rozdrvení kamene na úlomky je třeba opakovaně působit fokusovanými rázovými vlnami. Tato léčba v praxi dosáhla velkého úspěchu a proto jsou rázové vlny zkoumány i v dalších oblastech medicíny, např. ve sportovním lékařství. Zde se jedná o použití nefokusovaných rázových vln k odstranění bolesti pohybového ústrojí (golfová kolena, tenisové lokty, bolesti páteře). [1]

1.5 Analytické metody pro stanovení produktů výboje v kapalně fázi

1.5.1 Optická emisní spektrometrie (OES)

Metodou optické emisní spektroskopie lze provádět analýzu vzorků kvantitativně i kvalitativně s pomocí záření, které emitují jeho částice. Látky vyzařují světlo na základě toho, že jejich částice, konkrétně atomy a molekuly, jsou po dodání tepelné energie plamenem nebo v elektrických výbojích převedeny do excitovaného stavu. Prakticky se jedná o univerzální metodu stanovování i samotného plazmatu díky tomu, že jej výboj nijak neovlivňuje. Optickou emisní spektroskopií lze stanovit pouze část složení plazmatu a také získat o něm podrobnější informace. Výhodou této metody je fakt, že je poměrně jednoduchá, avšak získané informace jsou pouze z některých atomárních a molekulárních stavů a tak je těžké získat úplné informace o stavu plazmatu. [12, 13]



Obr. 1.1: Princip uspořádání detekčního systému v optické emisní spektrometrii [18]

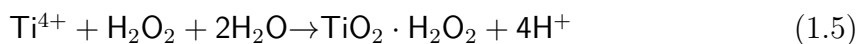
1.5.2 UV-VIS spektrometrie

Jedná se o optickou analytickou metodu, která stanovuje spektrofotometrickou absorbanci ve viditelné a ultrafialové části spektra. Využívá se ke stanovování látek ve vodných roztocích. Daná látka v roztoku je schopna pohlcovat elektromagnetické záření o dané vlnové délce. Na vzorek dopadá paprsek, který emituje zdroj, a látka část záření absorbuje a další část je detektorem zachycena. K excitaci částic, nejčastěji ze základního do vyššího energetického stavu – atomů a molekul, dochází při absorpci energie. Absorpční přechod je charakterizován energií, resp. vlnovou délkou příslušející maximu pásu λ_{max} a intenzitou pásu. [14]

Molekulová absorpční spektrofotometrie pracuje na principu interakcí elektromagnetického záření (v rozmezí vlnových délek od 200 do 800 nm) s molekulami analyzovaných látek v takových roztocích, aby byla zachována platnost Bouguerova-Lambertova-Beerova zákona (B.L.B. zákon) v oblasti UV-VIS. Tento zákon platí jen v omezeném rozsahu, a to za následujících podmínek: záření musí být monochromatické; dané roztoky musí být velmi zředěné ($c < 10^{-2}$ mol/dm⁻³); prostředí, které absorbuje záření, nesmí podléhat žádným změnám; v roztoku musí být pouze jedna absorbující složka (pokud je jich více, výsledná absorbance se rovná sumě absorbancí jednotlivých složek). [14, 15]

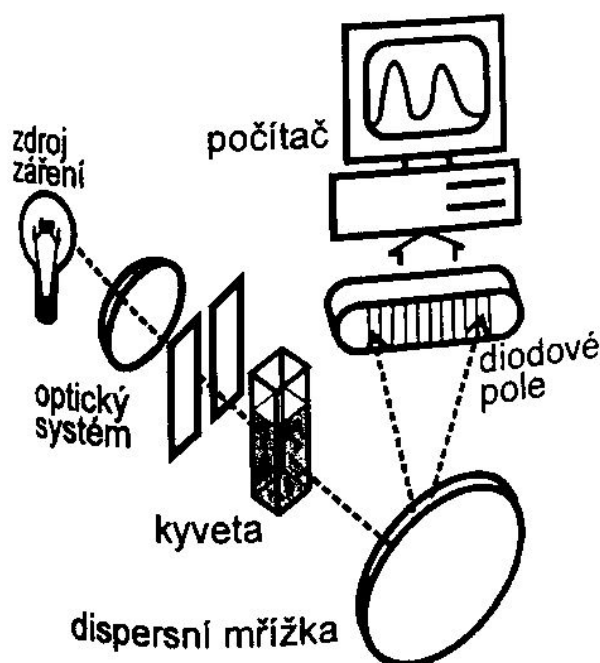
Ke stanovení peroxidu vodíku se využívá titanové činidlo, v tomto případě se jedná o prostředí zředěné kyseliny sírové, ve které je rozpuštěný síran titaničitý. V takovém roztoku titaničitý iont reaguje vysoce selektivně s peroxidem vodíku podle

reakce:



Vzniklý komplex H_2TiO_4 , jehož stabilita dovoluje jeho pozdější analýzu, způsobuje žluté zabarvení daného systému. Jeho absorpční maximum je 407 nm. Intenzita absorpce komplexu je přímo úměrná koncentraci peroxidu vodíku v komplexu. Rovnice kalibrační přímky má tvar $y = 0,4596 \cdot x$, kde y představuje absorbanci při vlnové délce 407 nm a x koncentraci H_2O_2 ve vzorku v $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. [14]

Další metodou UV-VIS spektrometrie je také kolorimetrické stanovení dusičnanů a dusitanů. Jejich reakcí s příslušným činidlem (např. Griessova metoda) vzniká charakteristické zbarvení, jehož intenzita absorpce při specifické vlnové délce je přímo úměrná koncentraci dusičnanů či dusitanů v roztoku.



Obr. 1.2: Schéma detektoru s diodovým polem v UV-VIS spektrometrii[18]

1.5.3 Kapalinová chromatografie

Metodou kapalinové chromatografie lze dosáhnout velice přesnou analýzu látek, ale v porovnání s hmotnostní spektroskopií je o něco méně přesná. Daný vzorek je nánášen na dvě nemísitelné fáze – na stacionární a mobilní. Nejdříve je vzorek umístěn na začátku stacionární fáze a díky pohybu mobilní fáze skrz stacionární je vzorek

unášen soustavou a detekován stacionární fází. Jak název napovídá v kapalinové chromatografii mobilní fází je kapalina [13].

V klasické kolonové kapalinové chromatografii se mobilní fáze v kolonách pohybovala s pomocí gravitační síly, byla o délce až 0,5 m, ale doba analýzy byla dlouhá a separace málo účinné. Klasická kapalinová chromatografie se proto v dnešní době využívá hlavně pro separaci jednoduchých směsí, pro separaci komplikovaných směsí různých látek se využívá vysokoúčinná kapalinová chromatografie (high-performance liquid chromatography, HPLC, někdy také označovaná jako vysokotlaká high-pressure liquid chromatography). Mezi výhody HPLC patří široká oblast použitelnosti a také možnost ovlivnění separace složek složením mobilní fáze. [16, 17]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Hlavním předmětem daného experimentu byla generace elektrického výboje v elektricky vodivém roztoku, v přítomnosti probublávajícího plynu, který způsobil vznik plazmatu. Toto plazma následnými reakcemi v roztoku vygenerovalo reaktivní částice, které byly následně analyzovány vhodnými analytickými metodami.

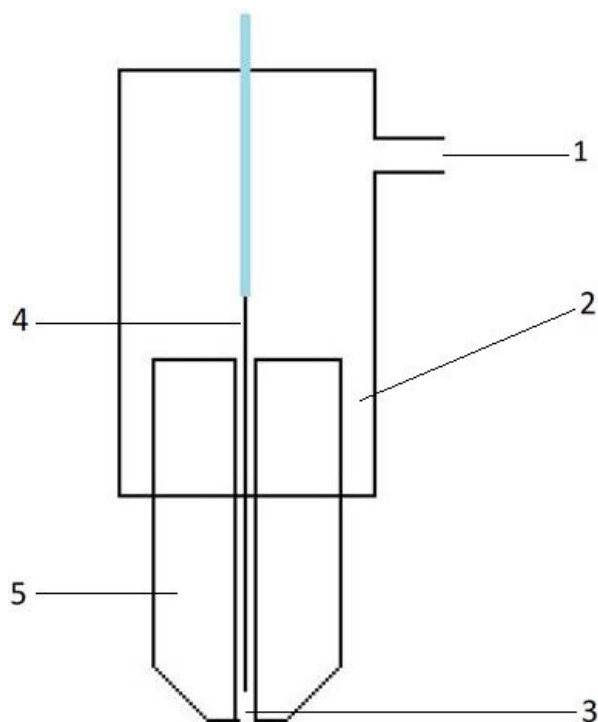
2.1 Elektrolyty a plyny

Byly využity vodní roztoky dodekahydrátu fosforečnanu sodného, dihydrátu hydrogenfosforečnanu sodného a dihydrátu dihydrogenfosforečnanu sodného. Díky charakteristické vlastnosti fosforečnanů bylo v průběhu experimentu v roztoku pH udržováno přibližně na stejné hodnotě. Konkrétně dodekahydrátu fosforečnanu sodného odpovídalo $\text{pH}=11$, dihydrátu hydrogenfosforečnanu sodného se $\text{pH}=9$ a dihydrátu dihydrogenfosforečnanu sodného se $\text{pH}=5$. Podrobnější údaje o použitých sloučeninách jsou uvedeny v tabulce 2.1. Jednotlivé elektrolyty byly připraveny navážením určitého množství dané látky, které se vypočítalo tak, aby odpovídalo požadované vodivosti $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ a jeho následným rozpuštěním v destilované vodě. Získané hodnoty v průběhu měření s chloridem sodným o stejné vodivosti byly využity jako srovnávací vzorky s výsledky všech tří fosforečnanů. Hodnoty pH roztoků chloridu sodného se během dodávání výboje spontánně měnily směrem k nižším hodnotám.

V rámci experimentu byly využity dva plyny, argon a kyslík. Jeden inertní a druhý reaktivní. Oba plyny byly přiváděny do roztoku každého z fosforečnanů od minimální po maximální hodnotu průtoku ($0, 10, 20, 30, 40$ a $50 \text{ ml}/\text{min}$).

Tab. 2.1: Tabulka vlastností použitých elektrolytů

Elektrolyt	Molární hmotnost [g/mol]	pH	Výrobce	Navážka pro vodivost $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ [g]	Plyn
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	380,12	11	Lach-ner	2,96	Argon
				3,10	Kyslík
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	177,99	9	Penta	3,18	Argon
				3,07	Kyslík
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	156,01	5	Lach-ner	6,66	Argon
				6,61	Kyslík
NaCl	58,44	7	Lach-ner	1,74	



Obr. 2.1: Schéma keramické trysky s přívodem plynu, kde 1 - přívod plynu; 2 - skleněný obal; 3 - štěrba pro tvorbu plazmového výboje; 4 - wolframový drát; 5 - keramický hrot

2.2 Aparatura

Nízkoteplotní plazma bylo generováno do vodného prostředí s přívodem plynu pomocí speciálně zkonstruovaného reaktoru na Fakultě chemické VUT v Brně. Aparatura zahrnovala zdroj stejnosměrného vysokého napětí, jehož výkon se pohyboval v rozmezí přibližně od 80 do 130 W a kádinku, o objemu 800 ml, do které byla umístěna přichycená ke stojanu tryska a hliníková plochá protielektroda, která nebyla součástí hlavní elektrody (trysky). Tuto keramickou trysku, která produkovala štěrbinový elektrický výboj (pin-hole), tvořily hlavní elektroda z wolframového drátu a skleněný obal, který umožňoval přívod plynu do soustavy z tlakové láhve, připojené k aparatuře pomocí tlakové hadice. Obrázek 2.1. V průběhu experimentu byla celá aparatura zakryta ochranným plastovým krytem.

Před každým měřením a po jeho ukončení byla zaznamenána vodivost roztoku konduktometrem (GRYF 107LP) a pH roztoku pomocí pH metru (VWR International pH10), kterým byla taktéž kontrolována i teplota elektrolytu, z důvodu rozkladu sledovaného peroxidu vodíku nad 30 °C. Časové intervaly, v rámci jednoho proměření byly sledovány pomocí stopky.

Na UV-VIS spektrometru (Unicam Helios Omega) byly změřeny absorbance získaných vzorků po reakci s činidlem v plastové kyvetě, při vlnové délce nastavené na hodnotu 407 nm.

Pomocí spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550 byla získána emisní spektra vzorků, která posloužila v následné analýze částic vzniklých v roztoku po dodání elektrického výboje.

2.3 Průběh experimentu

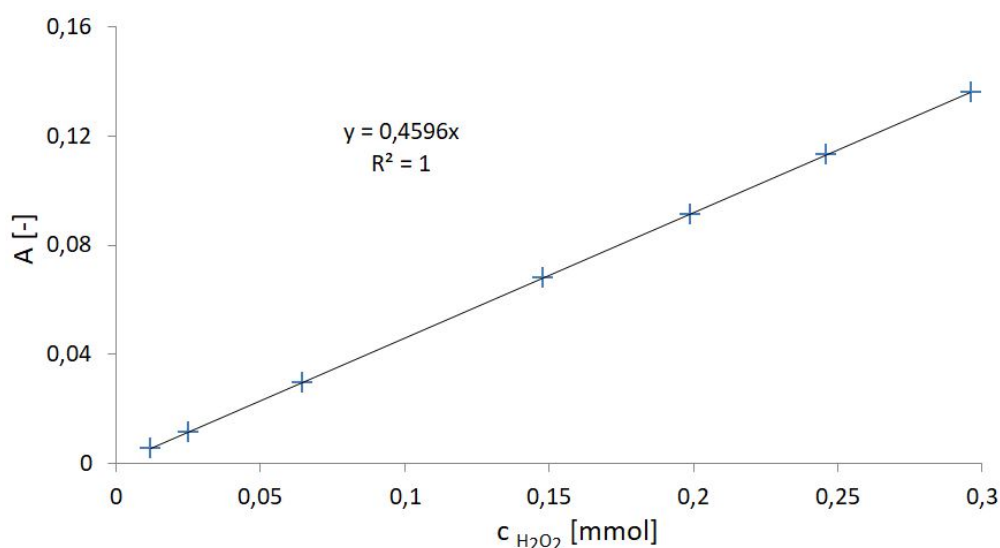
Nejprve byla sestavena aparatura, dle podkapitoly 3.2 a pak byl připraven zásobní roztok. Pro danou vodivost elektrolytu ($1000 \mu S/cm$) byla napřed vypočítána navážka jednoho z fosforečnanů, navážena na analytických váhách a potom rozpuštěna v určitém objemu destilované vody. Díky tomu bylo zabezpečeno jak stejné počáteční pH, změřené pomocí pH metru, tak i stejná vodivost elektrolytu na začátku každého experimentu. Pro pozdější spektrometrickou analýzu vzorků byla předpřipravena sada zkumavek s titanovým činidlem (1 ml). Pomocí injekční stříkačky byl odebrán nultý vzorek ze zásobního roztoku (2 ml) a přidán do první zkumavky v sadě. Keramická tryska se skleněným obalem a protielektrodou byla ponořena do 500 ml roztoku. Byl nastaven požadovaný průtok plynu a zapálen elektrický výboj, který se každých 30 sekund přerušil pro odebrání vzorku injekční stříkačkou (2 ml) do zkumavky s činidlem. Rovněž byla zkontrolována teplota roztoku při každém z odběru. Celé měření trvalo 3 minuty, jehož výsledkem bylo získáno 6 vzorků. Poté byly zaznamenány konečné hodnoty pH, teploty a vodivost roztoku.

2.4 Peroxid vodíku

2.4.1 Stanovení pomocí UV-VIS spektrometrie

Stanovení peroxidu vodíku na UV-VIS spektrometru probíhalo ihned po skončení experimentu s tryskou. Při každém odebírání vzorku injekční stříkačkou se vzniklý roztok ve zkumavce zbarvoval dožluta. Toto zbarvení způsobovala reakce přítomného peroxidu vodíku s titanovým činidlem, který se skládal ze zředěné kyseliny sírové a v ní rozpuštěného síranu titaničitého. Vzniklý komplex, odpovědný za žluté zbarvení, je stabilní nejméně 6 hodin, proto je možné provádět jeho analýzu o něco později [14]. Jedná se o vysoce selektivní činidlo pro stanovení peroxidu vodíku. Získané vzorky byly proměřeny na spektrometru, díky čemuž se získaly hodnoty absorbance při 407 nm, s jejichž pomocí byla vypočtena koncentrace peroxidu vodíku. Hledaná koncentrace byla stanovena pomocí rovnice kalibrační křivky, viz. rovnice 2.1 a obrázek 2.2:

$$y = 0,4596 \cdot x \quad (2.1)$$



Obr. 2.2: Závislost absorbance na koncentraci peroxidu vodíku

Díky tomu, že intenzita absorbance komplexu ve vzorku je přímo úměrná koncentraci peroxidu vodíku v komplexu, lze danou závislost zapsat ve tvaru 2.2:

$$A = 0,4596 \cdot c_{H_2O_2} \quad (2.2)$$

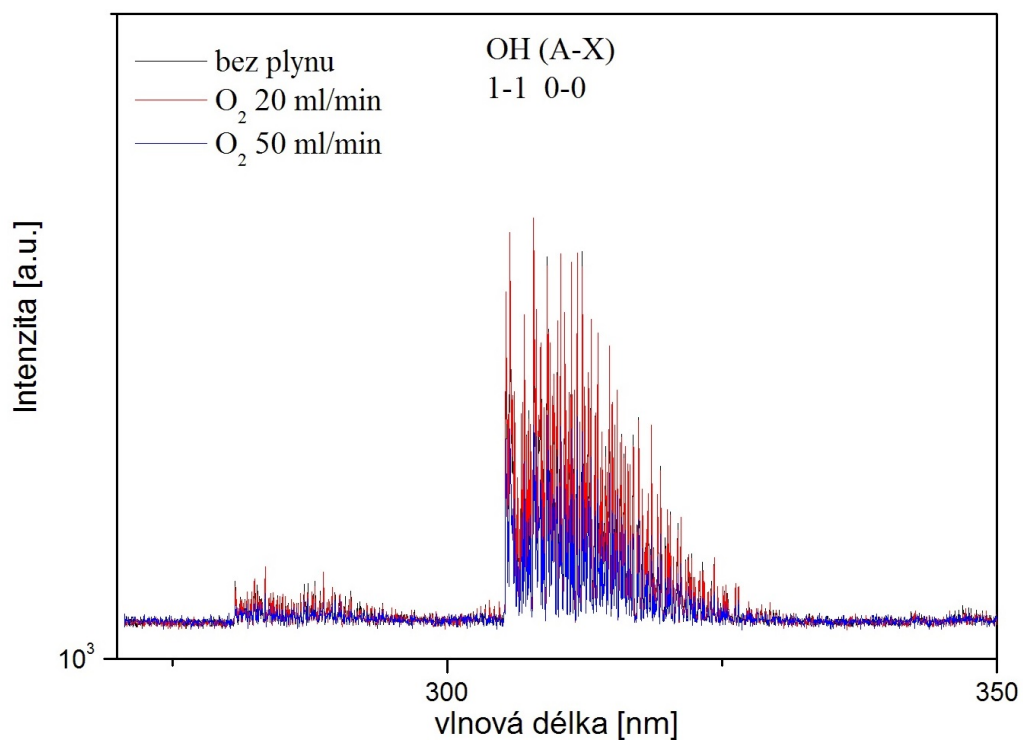
2.4.2 Stanovení pomocí optické emisní spektrometrie

Peroxid vodíku přímo stanovit nemůžeme, nepřímo lze stanovit měřením emisního spektra OH radikálu níže uvedenou metodou, konkrétně optickou emisní spektrometrií. Na spektrech získaných touto metodou lze zřetelně pozorovat vzniklé OH radikály, jejichž vzájemnou interakcí následně vzniká peroxid vodíku. Obrázek 2.3 představuje spektrum hydroxylového radikálu vzniklého v roztoku dodekahydrátu fosforečnanu sodného v přítomnosti probublávaného kyslíku.

2.5 Diagnostika plazmatu pomocí OES

Na závěr celého experimentálního měření byla provedena diagnostika vygenerovaného plazmatu a analýza jím ošetřeného roztoku optickou emisní spektrometrií, která je jednou z metod diagnostiky plazmatu. Měření byla prováděna na spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550, který byl vybaven CCD detektorem, chlazený kapalným

dusíkem. Integrační doba sestavila 0,1 s. Použitá mřížka v experimentu měla 1200 vrypů/mm a spektrální rozsah byl v rozmezí 270-800 nm. Spektra byly zaznamenány pomocí softwaru SynerJY.



Obr. 2.3: Emisní spektrum hydroxylového radikálu

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Časová závislost

Pro ověření předpokládaného nárůstu koncentrace peroxidu vodíku v roztoku, konkrétně dihydrátu hydrogenfosforečnanu sodného v přítomnosti probublávaného argonu, za působení elektrického výboje, se odebíraly vzorky v půlminutových intervalech. V tabulce 3.1 jsou uvedeny podmínky, za kterých byl experiment proveden. Dle popsání postupu v podkapitole 2.3 byl nejprve odebrán nultý vzorek, který sloužil pro srovnání všech ostatních, následně získaných vzorků.

Tab. 3.1: Změřené a vypočítané hodnoty pro roztok Na_2HPO_4

	Vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	pH	Plyn	Průtok [ml/min]	Výkon [W]	Koeficient produkce H_2O_2 [mg/kJ]
Na_2HPO_4	1000	9	Argon	30	82	0,82

Časovou závislost koncentrace peroxidu vodíku lze pozorovat na grafu 3.1. Do roztoku o objemu 500 ml byl vkládán výkon 82 W a průtok plynu byl 30 ml/min. Z grafu je zřejmé, že s časem koncentrace peroxidu vodíku stoupá a v daném případě má lineární charakter. Průtok plynu nijak zvlášť neovlivnil narůstající množství peroxidu v roztoku.

Pomocí sestavené závislosti byla získána rovnice regrese, ze které byl vypočítán koeficient produkce peroxidu vodíku v mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{kJ}$ dle rovnice 3.1. Jedná se o stěžejní parametr, díky kterému můžeme navzájem srovnávat získaná data z experimentálního měření, protože zahrnuje do výpočtu jak vkládaný výkon do systému, který byl v každém z měření různý, tak i koeficient lineární závislosti koncentrace peroxidu vodíku na čase.

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{a \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V \cdot 1000}{P \cdot 60} \quad (3.1)$$

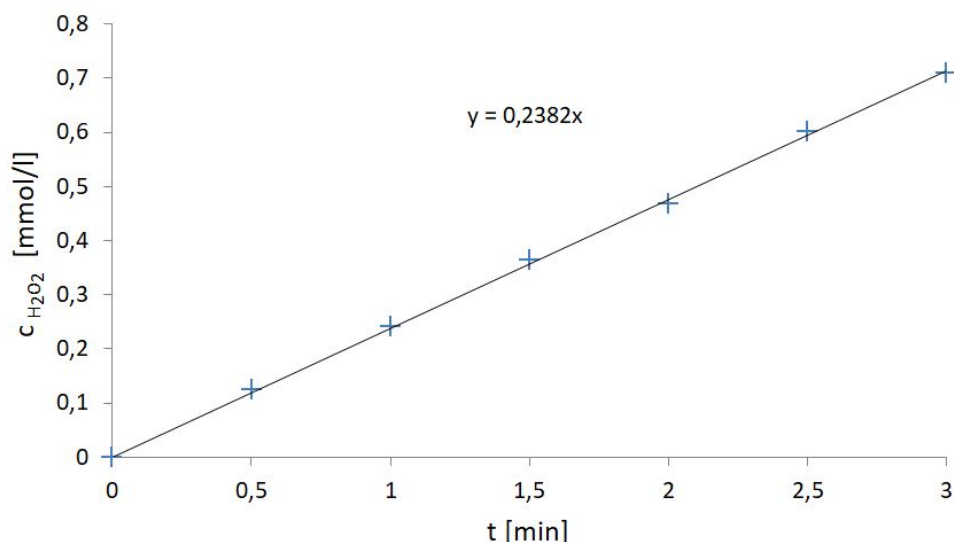
$\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}$ - koeficient produkce peroxidu vodíku [mg/kJ]

a – koeficient lineární závislosti koncentrace H_2O_2 na čase [$\text{mmol}/\text{l} \cdot \text{min}$]

M – molární hmotnost peroxidu vodíku [$34 \text{ g}/\text{mol}$]

V – ošetřený objem [l]

P – vložený výkon [W]



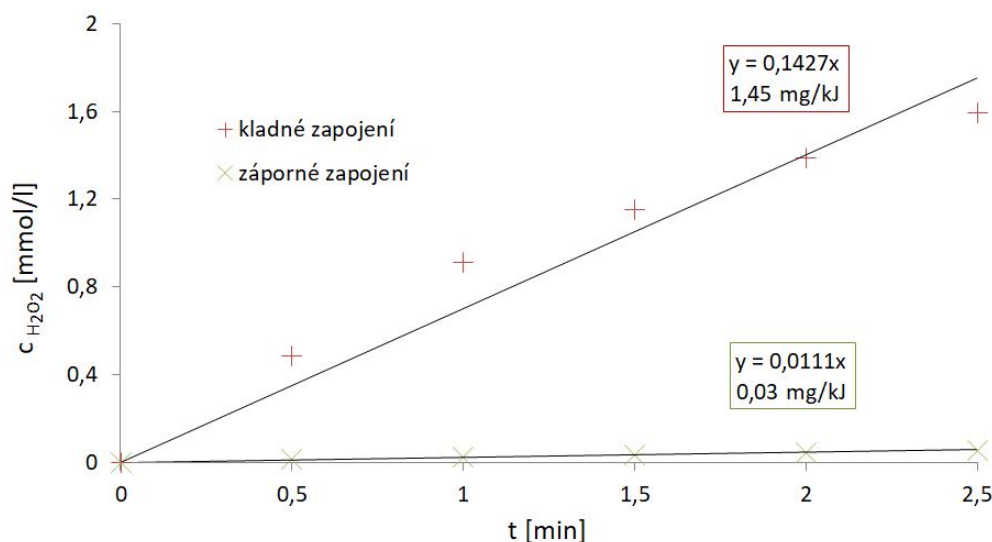
Obr. 3.1: Závislost koncentrace peroxidu vodíku na čase v roztoku Na₂HPO₄ s pří-
vodem argonu

3.2 Vliv polarity a dodaného výkonu

Produkci peroxidu vodíku v roztoku lze ovlivnit mnohými podmínkami. Jednou z nich je polarita tryskové elektrody, kterou lze nastavit rozdílným zapojením dané elektrody. Na Obrázku 3.2 je uvedeno měření s hydrogenfosforečnanem sodným pro porovnání opačných polarit. Z grafu vyplývá, že produkce peroxidu vodíku je výrazně vyšší v tom případě, pokud je hlavní trysková elektroda zapojena jako anoda a zároveň není nutno dodávat do systému příliš vysoký výkon. Při zapojení elektrody jako katody je generace peroxidu v celku nízká, i když byl do roztoku vložen vyšší výkon. Z toho vyplývá, že pro lepší produkci peroxidu vodíku v roztoku je rozhodně upřednostněno zapojení trysky jako anody.

Tab. 3.2: Vliv polarity na produkci peroxidu vodíku

	Vodivost [$\mu S/cm$]	pH	Výkon [W]	Polarita tryskové elektrody	Koeficient produkce H_2O_2 [mg/kJ]
Na ₂ HPO ₄	300	9	90	Anoda	1,45
			106	Katoda	0,03
NaCl	1000	7	140	Anoda	0,38
			105	Katoda	0,03



Obr. 3.2: Vliv polarity napětí na produkci peroxidu vodíku v roztoku NaH_2PO_4

Tabulka 3.2 porovnává množství peroxidu vodíku vygenerované v roztocích hydrogenufosforečnanu sodného a chloridu sodného při různém zapojení elektrod.

Zapálení plazmatu již ve vodném roztoku je vysoce energeticky náročné, a pokud proces probíhá i v přítomnosti brobublávajícího plynu, pak je nutno dodávat do systému ještě více energie. V závislosti na tom, jaký výkon byl vložen do roztoku, se odvíjí produkce sledovaného peroxidu vodíku. Z výše uvedených důvodů o polaritě byla v průběhu experimentu hlavní trysková elektroda zapojena jako anoda. Experiment byl opět proveden s roztokem, jehož vodivost byla $300 \mu\text{S}/\text{cm}$ a pH se pohybovalo v rozmezí 8,5 - 9,5. Dle hodnot uvedených v tabulce 3.3 je patrné, že čím vyšší výkon je vložen do systému, tím je množství generovaného peroxidu vodíku vyšší a to nejen z hlediska absolutního, ale i relativního při přepočtu na jednotku dodávaného výkonu. Avšak situace s chloridem sodným je jiná, neboť po dodání vcelku vysokého výkonu je koeficient produkce H_2O_2 velice nízký.

Tab. 3.3: Vliv dodaného výkonu na produkci peroxidu vodíku

	Vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	počáteční pH	počáteční pH	Výkon [W]	Koeficient produkce H_2O_2 [mg/kJ]
Na_2HPO_4	300	9,2	8,9	66	0,61
		9,2	8,9	90	1,45
NaCl	300	8,8	8,5	140	0,24

3.3 Vliv plynu

Plazmový výboj lze realizovat v systému s kapalinou několika různými konfiguracemi (viz. kapitola 1.2). V této práci byla zkoumána konfigurace kapalina-plyn, tedy vliv plazmatu spolu s plynem na vznikající částice v roztoku.

Byly využity dva plyny, argon jako inertní a kyslík jako reaktivní. Dle postupu v podkapitole 2.3 byly plyny přiváděny do roztoku s různým výkonem od 10 do 50 ml/min. Při nultém průtoku byl generován elektrický výboj v roztoku, aniž by vznikající bubliny plynu ve štěrbině ovlivňovaly vznik vybuzených reaktivních částic v elektrolytu. Tyto bubliny měly výrazný vliv na interakci plazmatu s kapalinou. V momentech, kdy nedocházelo ke vzniku bublin, tvořící se plazmové kanály přímo reagovaly s okolními molekulami vody a ionizovaly je.

Tab. 3.4: Vliv argonu na vodný roztok NaH_2PO_4 při vodivosti $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$

	Plyn	Průtok [ml/min]	Výkon [W]	Koeficient produkce H_2O_2 [mg/kJ]
NaH_2PO_4	Argon	0	121	0,81
		10	114	0,60
		20	128	0,59
		30	127	0,47
		40	113	0,53
		50	115	0,49

Argon může tvořit v plynné fázi ionty a metastabilní částice, které reagují s okolím pomocí dostatečně velké plochy bublin, v důsledku čehož na rozhraní kapaliny a plynu dochází ke změně chemie. Bubliny mají relativně malý objem, ale velký specifický povrch, díky tomu je možná snadná difundace iontů a metastabilních částic z plynné fáze do kapaliny.

V plazmatem ošetřeném roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného o vodivosti $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ a přívodem argonu, jako neutrálního plynu, byla sledována produkce peroxidu vodíku, jakožto hlavního srovnávacího parametru. Dle tabulky 3.4 lze usoudit, že se zvyšujícím se průtokem plynu se téměř úměrně snižovalo množství produkovaného peroxidu vodíku v elektrolytu. V jistých případech byly dodány i vyšší hodnoty výkonu, což však nevedlo ke zvýšení produkce peroxidu. Je možné předpokládat, že se zrychlujícím se průtokem plynu se tvořily stále menší a menší bubliny, které rychle pronikaly kapalinou na povrch a prchaly do ovzduší. Z toho důvodu reaktivní částice vzniklé, pomocí elektrického výboje uvnitř bublin nepronikaly plně do roztoku

a následně nedocházelo k interakcím s přítomnými molekulami v systému.

Tab. 3.5: Vliv kyslíku na vodný roztok Na_2HPO_4 při vodivosti $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$

	Plyn	Průtok [ml/min]	Výkon [W]	Koeficient produkce H_2O_2 [mg/kJ]
Na_2HPO_4	Kyslík	0	90	0,94
		10	86	0,89
		20	83	0,76
		30	83	0,81
		40	87	0,81
		50	90	0,73

Do elektrolytu hydrogenfosforečnanu sodného o vodivosti $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ byl přiváděn kyslík. Opět bylo sledováno především množství peroxidu vodíku v mg/kJ . I v tomto případě (viz. tabulka 3.5) lze pozorovat, že se zvyšujícím se průtokem plynu v roztoku docházelo k nižší produkci peroxidu vodíku. Pokud budeme sledovat dodávaný výkon do systému, tak v porovnání s Tab. 3.4 nabývá mnohem menších hodnot, avšak velikost porovnávaného parametru je značně vyšší. Kyslík je velmi reaktivní a ze získaných hodnot lze předpokládat, že tento plyn má výrazně větší vliv na chemické složení roztoku po plazmatickém ošetření. V daném experimentu mohlo docházet ke vzniku většího počtu reaktivních částic v bublinách, které po jejich průrazu následně reagovaly s okolím za vzniku většího počtu hydroxylových radikálů, díky čemuž docházelo i k větší produkci peroxidu vodíku.

Tab. 3.6: Vliv plynu na roztok Na_3PO_4 při vodivosti $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$

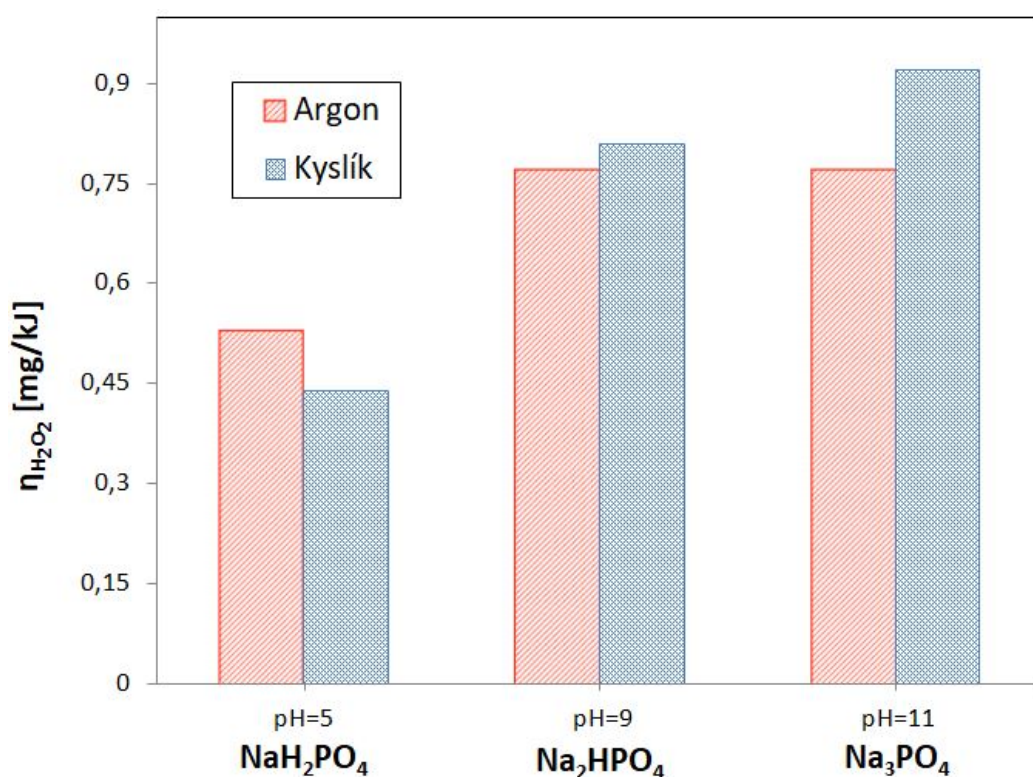
	Průtok [ml/min]	Plyn	Výkon [W]	Koeficient produkce H_2O_2 [mg/kJ]
Na_3PO_4	40	Argon	80	0,77
		Kyslík	88	0,92

V tabulce 3.6 jsou uvedeny hodnoty koeficientu produkce peroxidu v roztoku fosforečnanu sodném s přívodem dvou plynů o jednom průtoku. V porovnání s výše uvedenými výsledky měření lze konstatovat, že při dodání energie o nižších hodnotách (než je uvedeno v Tab.3.4) do elektrolytu, se množství H_2O_2 zvýšilo. Daný elektrolyt udržuje nejzásaditější pH, které může omezovat rozklad peroxidu vodíku.

3.4 Vliv vybraného elektrolytu (pH)

Jedním z nejdůležitějších kroků v daném experimentu byl výběr soli, která zabezpečila elektrickou vodivost roztoku, do kterého byl zaveden elektrický výboj. Po plazmatickém ošetření elektrolytů o rozdílných hodnotách pH byla sledována produkce peroxidu vodíku v daných systémech.

Měření byla provedena s chloridem sodným a třemi fosforečnany s různým poměrem vodíků v sloučenině. V závislosti od určitého fosforečnanu se přímo odvíjelo jeho pH. Je nutno podotknout, že počáteční pH nastavené určitým druhem fosforečnanu se udržovalo na přibližně stejné hodnotě po celou dobu výboje, zatímco pH u NaCl v průběhu klesalo.



Obr. 3.3: Vliv pH na produkci peroxidu vodíku v přítomnosti probublávaného plynu

Pro porovnání produkce peroxidu vodíku při shodných podmínkách jsou v tabulce 3.7 uvedeny vypočtené hodnoty o jedné vodivosti a stejném průtoku plynu. Ze získaných výsledků je zřejmé, že při kyselém pH se generuje méně peroxidu než v zásaditém prostředí. Tedy u pH je zřejmé, že kyselé prostředí podporuje zpětný rozklad peroxidu vodíku, zatímco zásadité prostředí jeho rozkladu brání.

Do systému byl přiváděn kyslík, který v něm mohl podporovat produkci peroxidu vodíku, jak lze sledovat na Obrázku 3.3. Výjimku zde tvoří dihydrogenfosforečnan

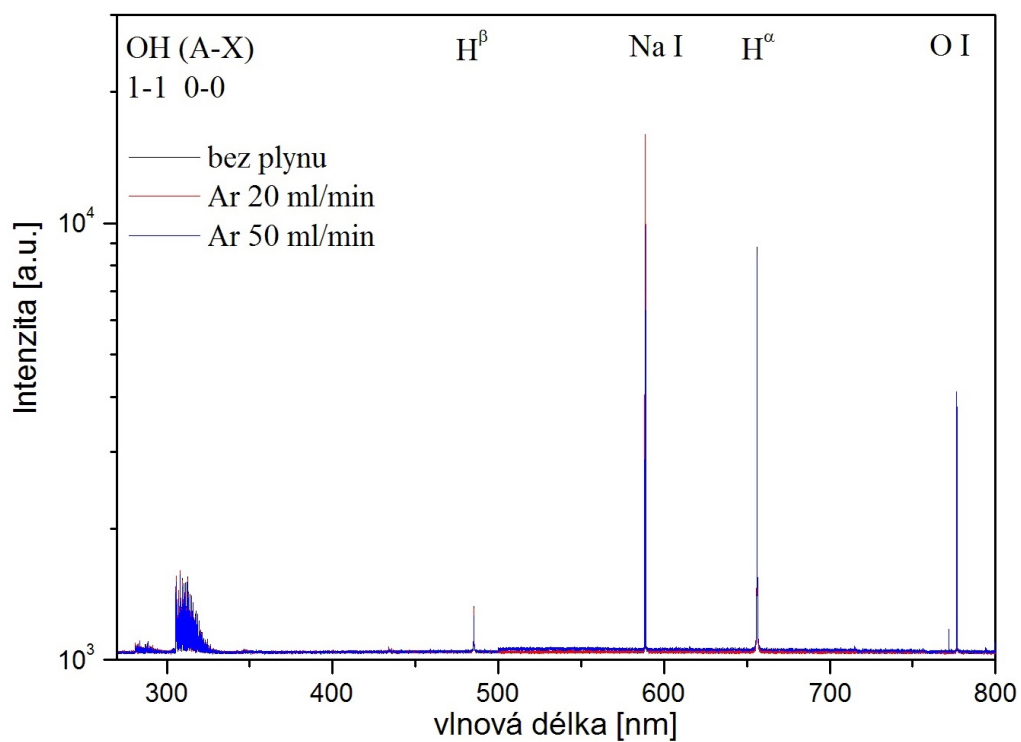
sodný jehož $\text{pH}=5$, kde můžeme sledovat vyšší koeficient produkce H_2O_2 při přívodu argonu. U ostatních dvou fosforečnanů je s přívodem kyslíku generace peroxidu větší. Experiment s chloridem sodným byl proveden bez plynu a nehledě na to, že jeho počáteční pH se přibližuje k hydrogenfosforečnanu sodnému, výsledné množství peroxidu vodíku je výrazně menší.

Tab. 3.7: Vliv vybraného elektrolytu na produkci peroxidu vodíku

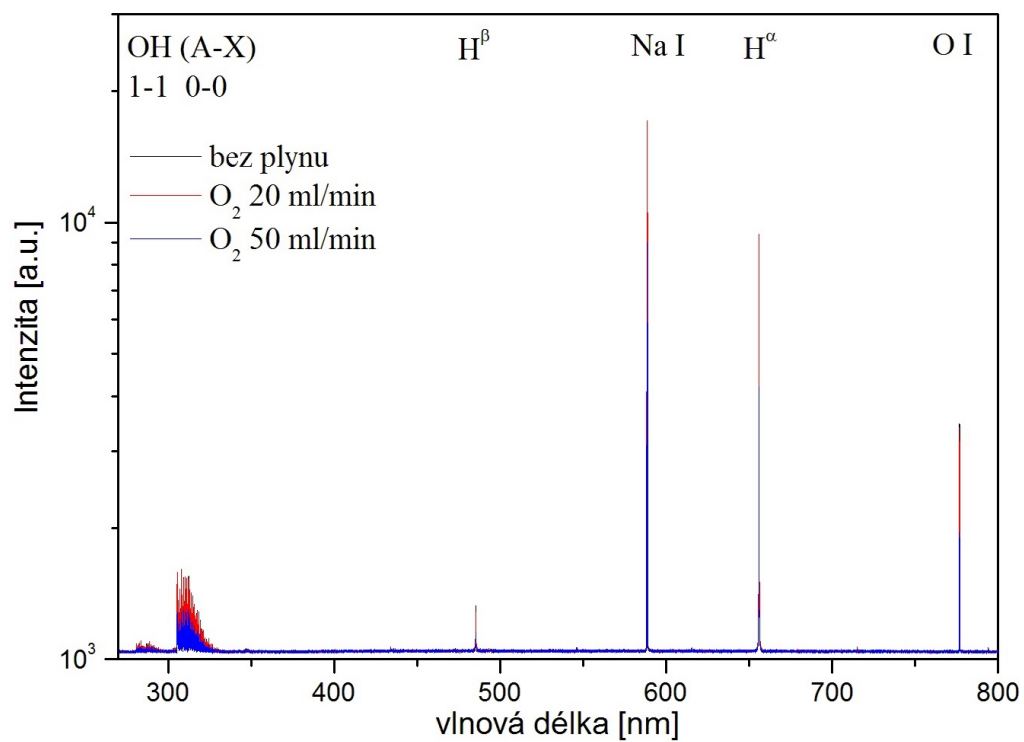
	Vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Plyn	Průtok [ml/min]	počáteční pH	konečné pH	Výkon [W]	Koeficient produkce H_2O_2 [mg/kJ]
NaH_2PO_4	1000	Kyslík	30	5,1	5,3	127	0,50
Na_2HPO_4				9,5	9,3	83	0,81
Na_3PO_4				12,1	11,9	86	0,88
NaCl	1000			7,9	6,6	140	0,38

3.5 Optická emisní spektrometrie

Diagnostika částic tvořících se přímo ve výboji v roztoku byla provedena pomocí optické emisní spektrometrie. Na Obrázku 3.4 je znázorněno spektrum, kde lze pozorovat částice vytvořené ionizací molekul vody a elektrolytu fosforečnanu sodného v přítomnosti probublávaného argonu o průtoku 20 a 50 ml/min . Na daném snímku spektra 3.5 lze vidět atomární kyslík, hydroxylový radikál, atomární čáry vodíku vzniklé z ionizace a disociace molekul vody (H alfa, H beta), kdežto čára sodíku pochází z ionizace sodného kationtu fosforečnanu sodného. Dané spektrum pozorujeme při průtoku kyslíku 20 a 50 ml/min . Kvalitativně vznikají v obou plynech stejné částice (OH, H, O, Na), intenzita se liší především u OH radikálu a je ovlivněna i průtokem plynu.



Obr. 3.4: Emisní spektrum zkoumaného vzorku Na_3PO_4 s přívodem argonu



Obr. 3.5: Emisní spektrum zkoumaného vzorku Na_3PO_4 s přívodem kyslíku

4 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo studium vlivu nízkoteplotního elektrického výboje na produkci peroxidu vodíku v kapalině v přítomnosti plynu. Také se sledoval vliv přiváděného do systému argonu, jako neutrálního plynu a kyslíku, jako reaktivního plynu. Dále byl zkoumán vliv dalších parametrů na soustavu, konkrétně vliv vybraného elektrolytu, polarity napětí a dodaného výkonu do roztoku, časové závislosti.

Teoretická část přibližuje plazma, jakožto čtvrté skupenství hmoty a jeho vlastnosti. Byly popsány principy generace plazmatického výboje v kapalině v různých konfiguracích. Dále se řešerše zaměřovala na metody stanovení reaktivních částic jako produktů výboje v roztoku a využitím plazmy v medicínských aplikacích.

Experimentální část uvádí podrobný výčet použitých chemikálií a plynů, se kterými se v průběhu experimentu pracovalo. Nechybí popis aparatury a postup měření, který se prováděl téměř identicky v každém experimentu. Dále byl podrobně rozebrán postup stanovení peroxidu vodíku. Vzhledem k tomu, že jeho stabilita ve vodném prostředí je kolem šesti hodin, bylo jeho množství ihned stanovováno pomocí nepřímé metody, kdy dochází k reakci titanového činidla a peroxidu vodíku za vzniku žlutého zbarvení. Získané vzorky byly poté proměřeny na UV-VIS spektrometru pro stanovení množství porovnávaného parametru, diagnostika vzniklých částic však byla provedena pomocí optické emisní spektroskopie.

V kapitole Výsledky a diskuze jsou analyzovány všechny výsledky z měření. V závislosti od toho, jako dlouho je generováno plazma do roztoku, se liší množství vznikajících reaktivních částic v systému. Čím déle je přiváděn elektrický výboj do kapaliny, tím více se produkuje peroxidu vodíku. Polarita napětí a dodávaný výkon hrají jednu z nejdůležitějších rolí pro generaci peroxidu. Ukázalo se, že při zapojení hlavní tryskové elektrody jako anody, je množství sledovaného parametru výrazně vyšší. Dále byla sledována vyšší tvorba peroxidu, pokud byl dodán větší výkon do systému.

V práci byla sledována chemie roztoku po jeho ošetření plazmatickým výbojem v přítomnosti plynu. Daný experiment zahrnoval měření s plynem se zvyšujícím se průtokem od 0 do 50 ml/min. Při zvyšování průtoku byla sledována horší interakce plazmatu s okolím a proto produkce peroxidu se snižovala. Argon jako inertní plyn ovlivňoval produkci peroxidu, ale ne tak výrazně jako kyslík, díky kterému docházelo ke vzniku přece jen většího počtu jak reaktivních částic, tak i peroxidu vodíku.

Dalším významným parametrem byl vybraný elektrolyt. Každý fosforečnan se lišil počtem kyselých vodíků, což mělo přímý vliv na pH konkrétního roztoku. Fosforečnany v průběhu experimentu udržovaly stabilní pH oproti chloridu sodnému. Bylo pozorováno, že kyselé prostředí nepodporuje produkci peroxidu vodíku, kdežto zásadité brání v jeho rozkladu.

LITERATURA

- [1] ŠUNKA, Pavel. *Impulsní elektrické výboje ve vodě a jejich využití v ekologii a medicíně*. Ústav fyziky plazmatu AV ČR [cit. 19. 5. 2019] Dostupné z: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/8.pdf>.
- [2] KULHÁNEK, Petr. *Blýskání, aneb, Třináctero vyprávění o plazmatu*. Vydání první. Praha: AGA (Aldebaran Group for Astrophysics), 2011, 295 stran včetně barevné obrazové přílohy: ilustrace. ISBN 978-80-904582-3-9.
- [3] CHEN, Francis F. *Úvod do fyziky plazmatu*. 3. vyd. Praha: Academia, 1984, 328 s.
- [4] STARÁ, Zdenka. *Diafragmový výboj v kapalinách*. Brno: VUT, 2002, 51 s.
- [5] GO, D B. Atmospheric-pressure ionization: New approaches and applications for plasmas in contact with liquids. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2015, **646** [cit. 19. 5. 2019]. DOI: 10.1088/1742-6596/646/1/012052. ISSN 1742-6588. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1742-6596/646/i=1/a=012052?key=crossref.c2af5a9ac51e925e33a5c022a224fa26>.
- [6] MARTIŠOVITŠ, Viktor *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006, 189 s. : il. ISBN 80-223-1983-X
- [7] FRIDMAN, Alexander A. a Lawrence A. KENNEDY *Plasma physics and engineering*. New York: Taylor & Francis, 2004. ISBN 1560328487.
- [8] LUKEŠ, Petr. *Water treatment by pulsed streamer corona discharge: Ph.D. Thesis*. Prague: Institute of Plasma Physics, AS CR, 2001. ISBN isbn80-902-7246-0.
- [9] KOZÁKOVÁ, Zdenka. *tudy of chemical processes in electrical discharges in liquids: Studium chemických procesů v elektrických výbojích v kapalinách : short version of Ph.D. Thesis*. [V Brně: Vysoké učení technické], c2006. ISBN isbn80-214-3224-1.
- [10] CECCATO, P H, O GUAITELLA, M Rabec LE GLOAHEC a A ROUSSEAU. Time-resolved nanosecond imaging of the propagation of a corona-like plasma discharge in water at positive applied voltage polarity. *Journal of Physics D:*

- Applied Physics* [online]. 2010, **43**(17) [cit. 20. 5. 2019]. DOI: 10.1088/0022-3727/43/17/175202. ISSN 0022-3727. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=17/a=175202?key=crossref.462f85770ffe201b93cfb03221bcd812>.
- [11] BAERDEMAEKER, F De, M ŠIMEK a C LEYS. Efficiency of hydrogen peroxide production by ac capillary discharge in water solution. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2007, **40**(7) [cit. 21. 5. 2019]. DOI: 10.1088/0022-3727/40/9/021. ISSN 0022-3727. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/40/i=9/a=021?key=crossref.bcbe18e5e46a97a15637eaadd895bfca>.
- [12] KRČMA, František: Optická emisní spektroskopie; Návodů pro praktikum z plazmochemie. [online]. [cit. 21. 5. 2019]. Dostupné z: <http://moodle.vutbr.cz>.
- [13] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie II*. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1742-0. Skripta. Vysoké učení technické v Brně.
- [14] EISENBERG, George. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* [online]. 1943, **15**(5), 327-328 [cit. 21. 5. 2019]. DOI: 10.1021/i560117a011. ISSN 0096-4484. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i560117a011>.
- [15] CHEN, Francis F. a Jane P. CHANG. *Lecture Notes on Principles of Plasma Processing* [online]. Boston, MA: Springer US, 2003 [cit. 22. 5. 2019]. DOI: 10.1007/978-1-4615-0181-7. ISBN 978-0-306-47497-2.
- [16] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [17] ŠTULÍK, Karel. Analytické separační metody. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0852-9. *Analytické separační metody*. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0852-9.
- [18] SOMMER, Lumír, Viktor KANICKÝ, Vítězslav OTRUBA a Jiří TOMAN. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. Praha: Academia, 1992, 151 s. ISBN 80-200-0215-4.